

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Tadahiro OHMI et al.
Title: SEMICONDUCTOR DEVICE
AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME
Appl. No.: Unassigned
Filing Date: 12/02/2003
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

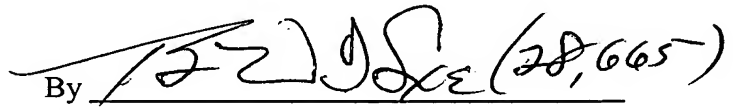

- Japanese Patent Application No. 350177/2002 filed 12/02/2002.
- Japanese Patent Application No. 283560/2003 filed 07/31/2003.
- Japanese Patent Application No. 322170/2003 filed 09/12/2003.

Respectfully submitted,

Date: December 2, 2003

FOLEY & LARDNER
Customer Number: 22428
Telephone: (202) 672-5407
Facsimile: (202) 672-5399

By

David A. Blumenthal
Attorney for Applicant
Registration No. 26,257

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 1 日
Date of Application:

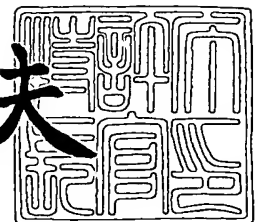
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 8 3 5 6 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 8 3 5 6 0]

出 願 人 大 見 忠 弘
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 1 7 4

特願 2003-283560

【書類名】 特許願
 【整理番号】 M-1091
 【提出日】 平成15年 7月31日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01L 21/304
 【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2-1-17-301
 【氏名】 大見 忠弘
 【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉 35-2-102
 【氏名】 須川 成利
 【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区平成1丁目1番地22号 コーポ丹野K6
 【氏名】 寺本 章伸
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市旭区さちが丘 148-4-701
 【氏名】 赤堀 浩史
 【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区西の平2丁目23-45 グラシラスC-2
 03
 【氏名】 二井 啓一
 【特許出願人】
 【識別番号】 000205041
 【氏名又は名称】 大見 忠弘
 【代理人】
 【識別番号】 100071272
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 後藤 洋介
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100077838
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 池田 憲保
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012416
 【納付金額】 21,000円
 【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0303948

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

水素が添加されたH₂Oを用いて高周波の振動を与えながら半導体表面を洗浄し、前記半導体表面を水素終端することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

重水素が添加されたH₂Oを用いて高周波の振動を与えながら半導体表面を洗浄し、前記半導体表面を重水素終端することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、高周波の振動を与えたH₂Oの中に半導体表面を浸漬することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 において、高周波の振動を加えたH₂Oを半導体表面にかけることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

洗浄工程を含む半導体装置の製造方法において、前記洗浄工程は、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第1工程と、HF、脱気したH₂O、及び、界面活性剤を含む洗浄液により、500kHz以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第2工程と、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第3工程と、酸化膜を除去するためにHFと脱気したH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程と、及び、脱気したH₂Oを用いると共に、500kHz以上の周波数の振動を与えて洗浄を行う第5工程とを含むことを特徴とする、半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

洗浄工程を含む半導体装置の製造方法において、前記洗浄工程は、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第1工程と、HF、脱気したH₂O、及び、界面活性剤を含む洗浄液により500kHz以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第2工程と、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第3工程と、酸化膜を除去するためにHFと脱気したH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程と、水素が添加されたH₂Oを用いると共に、500kHz以上の周波数の振動を与えて洗浄を行う第5工程とを含み、半導体表面を水素終端することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

洗浄工程を含む半導体装置の製造方法において、前記洗浄工程はオゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第1工程と、HF、脱気したH₂O、及び、界面活性剤を含む洗浄液により500kHz以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第2工程と、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第3工程と、酸化膜を除去するためにHFと脱気したH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程と、重水素が添加されたH₂Oを用いると共に500kHz以上の周波数の振動を与えて洗浄を行う第5工程とを含み、半導体表面を重水素終端することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載された半導体装置の製造方法において、前記第 2 及び第 4 工程の脱気したH₂Oは、H₂Oを脱気した後に水素を添加することによって形成されたH₂Oであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載された半導体装置の製造方法において、前記第 2 及び第 4 工程の脱気したH₂Oは、H₂Oを脱気した後に重水素を添加することによって形成されたH₂Oであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

請求項 5 乃至 9 のいずれかに記載された半導体装置の製造方法において、前記第 5 工程は、高周波の振動を与えたH₂Oの中にシリコン表面を浸漬することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

請求項 5 乃至 9 のいずれかに記載された半導体装置の製造方法において、前記第 5 工程は、高周波の振動を加えた H₂O をシリコン表面に供給することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載された半導体装置の製造方法において、処理薬液と半導体表面が空気に触れることが無いように処理をおこなうことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載された半導体装置の製造方法は、N₂ 雰囲気で処理を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載された半導体装置の製造方法は、水素または重水素または水素と重水素の混合気体の雰囲気で処理を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 14 において、半導体表面は、実質的に (110) 面を有するシリコン半導体表面であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 16】

HF と、重水素を添加した H₂O とを含有する洗浄液により、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜の少なくとも一つを剥離処理することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 17】

水素が添加された H₂O を用いて、高周波の振動を与えながら洗浄を行うことで、半導体表面を水素終端する手段を備えていることを特徴とする半導体製造装置。

【請求項 18】

重水素が添加された H₂O を用いて、高周波の振動を与えながら洗浄を行うことで、半導体表面を重水素終端する手段を備えていることを特徴とする半導体製造装置。

【請求項 19】

請求項 17 乃至 18 のいずれかににおいて、高周波の振動を与えた H₂O の中に半導体表面を浸漬することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項 20】

請求項 17 乃至 18 のいずれかににおいて、高周波の振動を加えた H₂O を、半導体表面に供給することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項 21】

オゾンを含む H₂O による洗浄を行う第 1 工程、500 kHz 以上の周波数の振動を与えながら、HF と、脱気した H₂O と、界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第 2 工程、オゾンを含む H₂O による洗浄を行う第 3 工程、酸化膜を除去するために HF と脱気した H₂O を含む洗浄液による洗浄を行う第 4 工程、脱気した H₂O を用いて、500 kHz 以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第 5 工程を含む洗浄を行う手段を備え、該洗浄により半導体表面を水素終端することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項 22】

オゾンを含む H₂O による洗浄を行う第 1 工程、500 kHz 以上の周波数の振動を与えながら、HF と、脱気した H₂O と、界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第 2 工程、オゾンを含む H₂O による洗浄を行う第 3 工程、酸化膜を除去するために HF と脱気した H₂O を含む洗浄液による洗浄を行う第 4 工程、水素が添加された H₂O を用いて 500 kHz 以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第 5 工程を含む洗浄を行う手段を含み、該洗浄により半導体表面を水素終端することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項 23】

オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第1工程、500kHz以上の周波数の振動を与えながら、HFと、脱気したH₂Oと、界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第2工程、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第3工程、酸化膜を除去するためにHFと脱気したH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程、重水素が添加されたH₂Oを用いて、500kHz以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第5工程を含む洗浄を行う手段を含み、該洗浄により半導体表面を重水素終端することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項24】

請求項21乃至23のいずれかに記載された半導体製造装置において、前記第2及び第4工程の脱気したH₂Oは、H₂Oを脱気した後に水素を添加することによって形成されたH₂Oを用いることを特徴とする半導体製造装置。

【請求項25】

請求項21乃至23のいずれかに記載された半導体製造装置において、前記第2及び第4工程の脱気したH₂Oは、H₂Oを脱気した後に重水素を添加することによって形成されたH₂Oを用いることを特徴とする半導体製造装置。

【請求項26】

請求項21乃至25のいずれかに記載された半導体製造装置において、前記第5工程は、高周波の振動を与えたH₂Oの中に半導体表面を浸漬することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項27】

請求項21乃至25のいずれかに記載された半導体製造装置において、前記第5工程は、高周波の振動を加えたH₂Oを半導体表面に供給することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項28】

請求項17乃至27のいずれかに記載された半導体製造装置において、処理薬液と半導体表面が空気に触れることが無く処理をおこなう手段を有することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項29】

請求項17乃至27のいずれかに記載された半導体製造装置は、N₂雰囲気で行うことを特徴とする半導体製造装置。

【請求項30】

請求項17乃至27のいずれかに記載された半導体製造装置は、水素または重水素または水素と重水素の混合気体の雰囲気で行うことを特徴とする半導体製造装置。

【請求項31】

HFと、重水素を添加したH₂Oとを含む洗浄液により、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜の少なくとも一つを剥離処理することを特徴とする半導体製造装置。

【請求項32】

水素又は重水素を添加したH₂Oを用意し、当該H₂Oに高周波振動を与え、当該高周波振動を与えたH₂Oを使用して、基板表面を処理する工程を含み、当該工程により表面を水素終端又は重水素終端することを特徴とする表面処理方法。

【請求項33】


請求項32において、前記水素又は重水素を添加したH₂Oを用意する工程は、H₂Oを脱気した後、前記水素又は重水素を添加する工程であることを特徴とする表面処理方法。

【請求項34】

請求項32又は33において、前記基板はシリコンであることを特徴とする表面処理方法。

【請求項35】

請求項34において、前記シリコンは実質的に(110)面を有していることを特徴と



する表面処理方法。

【請求項 3 6】

表面状態の評価方法において、前記表面に水滴を滴下して、所定の雰囲気中に放置し、放置後の前記水滴と前記表面との接触角から前記表面状態を評価することを特徴とする表面状態の評価方法。

【請求項 3 7】

請求項 3 6 において、前記表面はシリコン表面であり、放置後の前記接触角は前記シリコン表面の酸化状態を示すことを特徴とする表面状態の評価方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】半導体装置の製造方法、及び半導体製造装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板の表面処理方法、特に、シリコン等の半導体表面の処理方法に関すると共に、当該表面処理を実行する装置、前記表面処理を行うことによって得られた半導体デバイス等の製品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体デバイスには、シリコン基板が多用されているが、シリコン基板表面は酸化され易いと言う欠点を有している。このため、シリコン基板が大気に放置されたり、さらには、熱処理炉への導入時等で大気に曝されると、自然酸化膜がシリコン基板表面に形成される。この自然酸化膜は成長が不均一になり易いことから、後に、高温 O_2 雰囲気中でシリコン熱酸化を行う場合などにおいて、シリコン基板とシリコン酸化膜の界面マイクロラフネスが増大する。更に、自然酸化膜は、熱酸化により形成されたシリコン酸化膜と比較し、膜構造が不完全である。これらのことから、自然酸化膜上にゲート絶縁膜を形成すると、絶縁破壊耐圧やTDD B (Time Dependent Dielectric breakdown) 特性が劣化することが知られている。

【0003】

一方、絶縁膜形成時に限らず、導電性の膜とのコンタクトを形成する前などにおいても、自然酸化膜の存在により、コンタクト抵抗が上がる問題もある。そのため、シリコン基板表面に自然酸化膜が生じないようにすることが重要である。

【0004】

以上のことから、シリコン基板洗浄の最終工程において、HF水溶液によりシリコン酸化膜を除去すると同時に、シリコン基板表面を水素終端させることで、シリコン表面の安定化を行う手法が用いられてきた。

【0005】

しかしながら、M. Morita等は、J. Appl. Phys., Vol. 68, No. 3, p. 1272-1281, August 1990 (非特許文献1)において、上記した手法を用いて、シリコン表面を安定化しても、実際のシリコン表面は、大気放置によりシリコン酸化膜が成長することを報告している。これらシリコン酸化膜の成長原因については、COP (Crystal Originated Particle) などの微小欠陥やステップの存在、有機物の吸着などの影響で、H終端が部分的に破壊されることも一因と推測される。

【0006】

また、H終端直後に、連続して次の工程処理を実行出来れば上記した自然酸化膜の成長を防止できるものと考えられるが、H終端後に連続して次の工程を実行できる装置は構成上困難であり、未だ実現されていない。

【0007】

上記した欠点を除去するために、特開平10-335289 (特許文献1)では、重水素及び三重水素により、シリコン表面を終端させることで、自然酸化膜成長の抑制を行っている。この方法について、発明者は以下のように説明している。重水素及び三重水素は、水素の同位体であって、化学的性質は水素とはほぼ同じであるが、質量数がそれぞれ水素の2倍及び3倍であるため、異物の吸着や熱エネルギー等の外乱があっても、重水素又は三重水素で終端された結合シリコン原子間での振動が起こり難く、従って振動エネルギーの増加によって生ずる、重水素又は三重水素とシリコン原子間の結合解離が起こり難い。よって、重水素原子又は三重水素と表面シリコン原子との結合力は、水素原子とシリコン原子との結合力に比べて強固であり、従って、終端効果も大きく、且つ、持続する。

【0008】

以上の終端を実現させる為、フッ化(三)重水素を含む混合薬剤、又は少なくともフッ

化(三)重水素とフッ化水素の双方を含む混合薬剤を用いて処理を行っている。

【0009】

また、特開平11-57636号公報(特許文献2)には、シリコン基板を第1～第5の工程に亘って洗浄する方法が開示されている。これら第1～第5の工程のうち、第2の工程では、HF、H₂Oと界面活性剤を含有する洗浄液を用いると共に、500kHz以上の振動を与えながら、洗浄が行われており、更に、第5の工程では、超純水による洗浄(リンス)が行われている。

【0010】

更に、特願2002-350177号明細書には、実質的に(110)面方位を有するシリコンを洗浄して、表面ラフネスを小さくできる半導体表面の処理方法が開示されている。

【非特許文献1】J. Appl. Phys., Vol. 68, No. 3, p. 1272-1281, August 1990

【特許文献1】特開平10-335289号公報

【特許文献2】特開平11-057636号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献1に記載された方法を用いて、100%確実な重水素又は三重水素終端させる場合、フッ化(三)重水素を重水(D₂O)に溶かし、完全に重水素化された溶液を用いる必要がある。しかしながら、このような溶液を得ること自体が困難であるため、この方法は量産に不適當である。

【0012】

また、特許文献2は、第5の工程を行った後におけるシリコンの表面終端状態については記載していない。この関係で、特許文献2は最終的な洗浄工程である第5工程において、純水による洗浄(リンス)を行うことを提案しているだけで、表面を水素等により終端する手法については記載していない。

【0013】

また、特許文献3も、表面ラフネスを維持或は低下させる手法を開示しているだけで、表面を終端する手法については開示していない。

【0014】

本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、水素終端性、又は重水素終端性を、容易に確実なものとする事が出来、大気放置時の安定性を高め、しかも量産性が高い表面処理方法、特に、洗浄方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の一態様に係る半導体装置の製造方法、又は半導体製造装置では、フッ化水素水溶液などで、表面の酸化膜を除去した半導体表面を、水素が添加されたH₂Oを用いて高周波の振動を与えながら洗浄することで、高周波振動のエネルギーにより、リンス効果が高まると共に、H₂O中の水素がラジカル化し、半導体表面を効率的に水素終端化させることが可能となる。

【0016】

本発明の別の態様に係る半導体装置の製造方法、又は半導体製造装置では、フッ化水素水溶液などで、表面の酸化膜を除去した半導体表面を、重水素が添加されたH₂Oを用いて高周波の振動を与えながら洗浄することで、高周波振動のエネルギーにより、リンス効果が高まると共に、H₂O中の重水素がラジカル化し、半導体表面を効率的に重水素終端化させることが可能となる。

【0017】

本発明の好ましい実施態様では、前記高周波の振動を与えたH₂O中に、半導体表面を浸漬させても良いし、或いは、高周波の振動を与えたH₂Oを、半導体表面に供給しても

良い。

【0018】

本発明の別の態様に係る半導体装置の製造方法、又は半導体製造装置では、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第1工程、500kHz以上の周波数の振動を与えながら、HFと、脱気したH₂Oと、界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第2工程、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第3工程、酸化膜を除去するためにHFと脱気したH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程、脱気したH₂Oを用いて、500kHz以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第5工程からなる洗浄方法を含むことを特徴としている。

【0019】

本発明の別の態様に係る半導体装置の製造方法、又は半導体製造装置では、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第1工程、500kHz以上の周波数の振動を与えながら、HFと、脱気したH₂Oと、界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第2工程、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第3工程、酸化膜を除去するためにHFと脱気したH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程、水素が添加されたH₂Oを用いて500kHz以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第5工程からなる洗浄方法を含み、半導体表面を水素終端することを特徴としている。

【0020】

本発明の別の態様に係る半導体装置の製造方法、又は半導体製造装置では、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第1工程、500kHz以上の周波数の振動を与えながら、HFと、脱気したH₂Oと、界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第2工程、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う第3工程、酸化膜を除去するためにHFと脱気したH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程、重水素が添加されたH₂Oを用いて、500kHz以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行う第5工程、からなる洗浄方法を含み、半導体表面を重水素終端することを特徴としている。

【0021】

この場合、前記第2及び第4工程の脱気したH₂Oは、H₂Oを脱気した後に水素を添加することによって形成されたH₂Oであっても良いし、或いは、H₂Oを脱気した後に重水素を添加することによって形成されたH₂Oであっても良い。

【0022】

更に、500kHz以上の周波数の振動を与える前記第5工程は、高周波の振動を与えたH₂Oの中にシリコン表面を浸漬させた状態で行っても良いし、予め高周波の振動を加えたH₂Oをシリコン表面にかけても良い。

【0023】

また、上記した半導体装置の製造方法、又は半導体製造装置は、処理薬液と半導体表面が空気に触れることが無いように処理を行っても良いし、或いは、N₂雰囲気で行っても良い。前記半導体装置の製造方法、又は半導体製造装置は、水素または重水素または水素と重水素の混合気体の雰囲気で行っても良い。

【0024】

本発明の別の態様に係る半導体装置の製造方法、又は半導体製造装置では、HFと、重水素を添加したH₂Oとを含む洗浄液により、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜の少なくとも一つを剥離処理することを特徴としている。

【発明の効果】

【0025】

本発明では、酸化膜剥離後の表面薬液処理において、高周波の振動を与えた、水素又は重水素が添加されたH₂Oを用いて洗浄を行うことで、水素終端性、又は重水素終端性を容易に確実なものとすることが出来た。また、表面平坦性を高めることで、後に形成される水素終端がより安定なものとなる。さらに本発明は、フッ化(三)重水素酸のような特殊な溶液を使わずとも、簡便に重水素終端を行うことが可能となる。本発明により、自然酸化膜が基板上に形成され難く、後に形成されるゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧、及び電気

的信頼性を向上させることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本実施形態は、ゲート酸化膜の成膜前に行う半導体表面の洗浄方法に、本発明に係る表面処理方法を適用した例である。まず、p型(110)シリコンを用意し、その表面に、例えばSTI(Shallow Trench Isolation)法により素子分離を行い、ソース、ドレイン及びチャネル領域を含む素子領域を形成する。

【0027】

次に、素子領域に対し、有機物、パーティクル、メタル汚染除去、さらには表面の水素終端化の為に、5工程よりなる洗浄を行う。本発明に係る5つの工程を含む洗浄方法の各工程で使用される手法は特許文献2に示された手法と同様にして行われ、最終的な洗浄工程である第5工程として、表面終端のために、水素又は重水素を添加したH₂Oを用いて、高周波の振動を与えながら洗浄を行う工程を含んでいる点で、本発明は特許文献2とは相違している。

【0028】

本発明の理解を容易にするために、特許文献2に示された洗浄方法について説明する。前述した公報に記載された洗浄方法は、オゾンを含む純水による洗浄を行う第1工程、500kHz以上の周波数の振動を与えながら、HFとH₂Oと界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第2工程、オゾンを含む純水による洗浄を行う第3工程、シリコン酸化膜を除去する為のHFとH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程、純水による洗浄を行う第5工程からなっている。

【0029】

上記した5工程よりなる洗浄を改良し、表面平坦性を向上させる手法については、特許文献3に記載されている。当該公報に記載された洗浄方法では、第1～第5の工程のうち、第2及び第4の工程に用いるH₂Oを脱気させ、溶存酸素量を下げる処理を施し、第5の工程において、HFと100ppb以下の溶存酸素濃度を有するH₂Oとを含む洗浄液を用いている。このように、洗浄液における溶存酸素濃度を低減させることにより、表面の平坦性を維持できることが指摘されている。

【0030】

本発明では、特許文献2及び3に示された洗浄方法に対し、さらに改良を加えることで、表面洗浄効果及び水素終端性が更に向上することが新たに確認出来た。即ち、特許文献2及び3に示された5工程からなる洗浄方法を使用した場合、シリコン基板表面が(100)のときには、水素終端が容易であり、この結果、表面酸化が進み難いが、(100)面以外の(110)表面では、水素終端が難しく、表面酸化が進行しやすいと云う事実が判明した。このことは、実質的に(110)面方位を有する表面においても同様であった。ここで、実質的に(110)面方位を有する表面とは、(110)面のほか、(551)、(311)、(221)、(553)、(335)、(112)、(113)、(115)、(117)、(331)、(221)、(332)、(111)、及び、(320)をも含み、特に、(110)、(551)、及び、(111)面を含むものとする。

【0031】

このように、本発明は、(100)面以外の実質的な(110)面のように、(100)面に比較して酸化され易い面にも適用できる洗浄方法或いは表面処理方法を提案するものである。

【実施例1】

【0032】

本発明の実施例1に係る表面処理方法、即ち、洗浄方法は、まず、第1の工程にて、オゾンを含むH₂Oによる(110)面の洗浄を行う。この工程により、効果的に有機汚染が除去されると同時に、ケミカル酸化膜が形成される。

【0033】

次に、第2の工程にて、500kHz以上の周波数の振動を与えながら、HFと、脱気

したH₂Oに水素を添加したH₂Oと、界面活性剤とを含有する洗浄液による洗浄を行う。この工程により、ケミカル酸化膜が剥離されると同時に、ケミカル酸化膜上及び膜中に存在していたパーティクルやメタル汚染が除去される。界面活性剤は、それら汚染物の再付着を防ぐ。尚、洗浄液に使用するH₂Oは、脱気したH₂Oに水素を添加したH₂O以外に、重水素を添加したものでも良く、水素及び重水素が添加されなくても良い。重要なのは、H₂O中の溶存酸素量を抑えることである。溶存酸素量は100ppb以下であることが好ましい。

【0034】

溶存酸素量を下げること、表面平坦性が維持されることは、特願2002第350177号(特許文献3)に示した。薬液中に溶存酸素が存在すると、HFにより除去されたシリコン表面において、Si-Si結合の弱い部分が選択的に再酸化され、更に、HFにより除去されることが同時に進行し、結果、表面ラフネスが増加してしまう。

【0035】

図1を参照すると、表面ラフネスと表面水素終端性との関係が示されている。ここでは、シリコン表面に水滴を滴下させて測定した接触角と、シリコン表面を大気中に放置した時間の関係が示されている。この関係はシリコン表面ラフネス依存性を示している。即ち、シリコン表面が荒れている場合、親水化のスピードが速い。これは放置により表面水素が酸素に入れ替わり、自然酸化膜の成長が進んだことを意味している。これは新たに分かった知見である。従って、表面の水素終端性の安定化の為に、平坦なシリコン表面が必要となる。

【0036】

次に、本発明に係る第3の工程では、500kHz以上の周波数の振動を与えながら、オゾンを含むH₂Oによる洗浄を行う。この工程により、第2の工程で使用された界面活性剤起因の有機汚染が除去されると同時に、清浄なケミカル酸化膜が形成される。500kHz以上の周波数の振動を与えなくても効果が得られるが、本実施例では、汚染除去効率をさらに高めるべく、500kHz以上の高周波を印加した。

【0037】

次に、第4の工程では、酸化膜を除去するために、HFと、脱気したH₂Oに水素を添加したH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う。この工程により、第3の工程で形成されたケミカル酸化膜が剥離される。

【0038】

この第4の工程は、第2の工程と同様に、洗浄液にH₂Oを使用している。この場合のH₂Oは、脱気したH₂Oに水素を添加したH₂O以外に、重水素を添加したものでも良く、水素及び重水素が添加されなくても良い。重要なのは、H₂O中の溶存酸素量を抑えることであり、H₂O中の溶存酸素量は100ppb以下であることが表面平坦性維持の為に好ましい。

【0039】

最後に、第5の工程を実行する。第5の工程は、水素が添加されたH₂Oに対し、500kHz以上の周波数の振動を与え、そのH₂O中にシリコン表面を浸漬させて洗浄を行う。

【0040】

この工程は、リンス工程であり、このリンス工程を、脱気したH₂Oに水素を添加し、そのH₂Oに高周波の振動を与えて行うことにより、水素終端性が向上する。

【0041】

図2を参照すると、高周波の振動の有無による、Si-H結合の状態差を調べるべく、FTIR-ATR結果が示されている。図2より、高周波の振動を与えることで、Si-H結合ピークが大きくなり、鋭くなっていることが分かる。これは高周波の振動を与えることで、水素が添加されたH₂O中においてHラジカルが生成され、シリコン表面を効果的に水素終端した結果である。

【0042】

更に、本発明のように、第5の工程において、H₂を添加したH₂Oを使用すると共に、高周波の振動を与えることにより、H₂を添加したH₂Oだけを使用した場合に比較して、表面ラフネスが小さくなっていることが判明した。具体的には、高周波の振動を与えない場合における表面ラフネスR_aは0.15nmであったのに反し、H₂を添加したH₂Oに高周波の振動を加えた場合における表面ラフネスR_aは0.13nmまで小さくなった。この結果、本発明に係る方法では、表面荒れを低減できることが分る。これも、Hラジカルにより、強く確実な水素終端が形成され、H₂O中のOHイオンによるシリコン表面のエッチングを効果的に防いでいることを示している。

【0043】

上記した実施例は5つの工程を含む洗浄方法に適用した場合についてのみ説明したが、本発明は、5工程よりなる洗浄のみならず、RCA洗浄や、単なる酸化膜剥離後のシリコン表面処理にも使えるものである。

【0044】

また、本実施例の第5の工程では、脱気したH₂O中に水素を添加し、そのH₂Oに、高周波の振動を与え、その中にシリコン表面を浸漬することで行われた。それに対し、H₂O自体に予め高周波の振動を与え、その機能水をシリコン表面にかけることでも同様の効果が得られた。

【0045】

さらに、第5の工程において、脱気したH₂Oに重水素を添加し、そのH₂Oに高周波の振動を与えることでも、H₂O中において重水素ラジカルが生成され、シリコン表面を効果的に重水素終端することが出来る。本手法は、脱気したH₂Oに重水素を添加することは容易であることと、フッ化(三)重水素酸水溶液のような、特殊な溶液を使用せずとも、効果的に重水素終端することが可能であることから、特開平10-335289(特許文献1)に記載された方法と比較して、量産性に優れると言える。

【0046】

更に、第5の工程において、H₂Oに高周波の振動を与えることによって、第4の工程終了時に表面に吸着していたF等の不純物を効果的にリンス除去出来ると云う効果が得られることが分かった。

【0047】

第5の工程において高周波の振動を加えない場合、5工程洗浄終了後にシリコン表面に水滴を滴下させて接触角を測定したところ、76.4°であったところ、振動を加えた場合、85.0°となった。これは、シリコン表面から、効果的に不純物が除去でき、さらに水素終端が出来たことを示す結果である。

【0048】

上の5工程よりなる洗浄を連続して遂行するにあたり、今回、搬送工程も含み、N₂雰囲気中で処理し、処理薬液と半導体表面が大気に触れないようにした。これもH₂O中の溶存酸素量を抑えることが目的である。尚、同様な結果は、処理薬液及び半導体表面を、酸化雰囲気である空気などに触れさせないことでも得られるし、水素雰囲気や重水素雰囲気で行うことでも得られる。

【0049】

前述した5工程からなるシリコン表面の洗浄が終了した後、シリコン表面を乾燥させ、最後に、ドライ酸素を含む雰囲気中で素子領域のシリコン表面を酸化し、ゲート絶縁膜(SiO₂)を形成する。

【産業上の利用可能性】

【0050】

上記した実施例では、シリコン(110)面に対して行ったが、(110)面以外の面方位でも良く、複数の異なった結晶面を有するシリコン面でも良い。例えば、前述したように、(551)、(311)、(221)、(553)、(335)、(112)、(113)、(115)、(117)、(331)、(221)、(332)、(111)、及び、(320)面を本発明に係る方法により表面処理しても良い。また、シリコン(

1 0 0) 面や多結晶シリコンやアモルファスシリコンに対しても応用できる。さらには S i G e や S i C のように、シリコン以外の半導体表面に対しても応用できる。

【図面の簡単な説明】

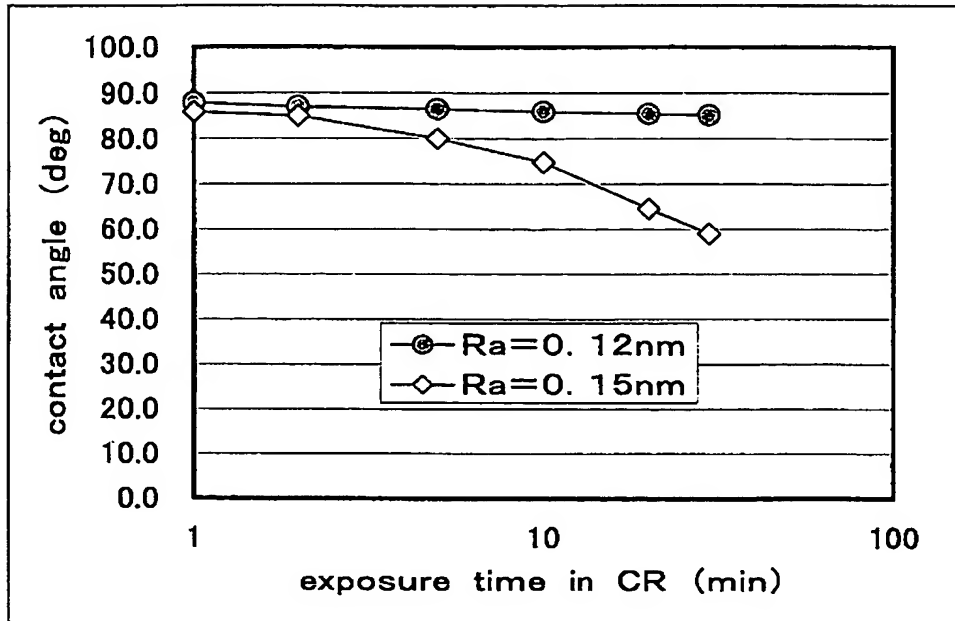
【 0 0 5 1 】

【図 1】 表面ラフネスとシリコン表面の水素終端性との関係を表すグラフである。

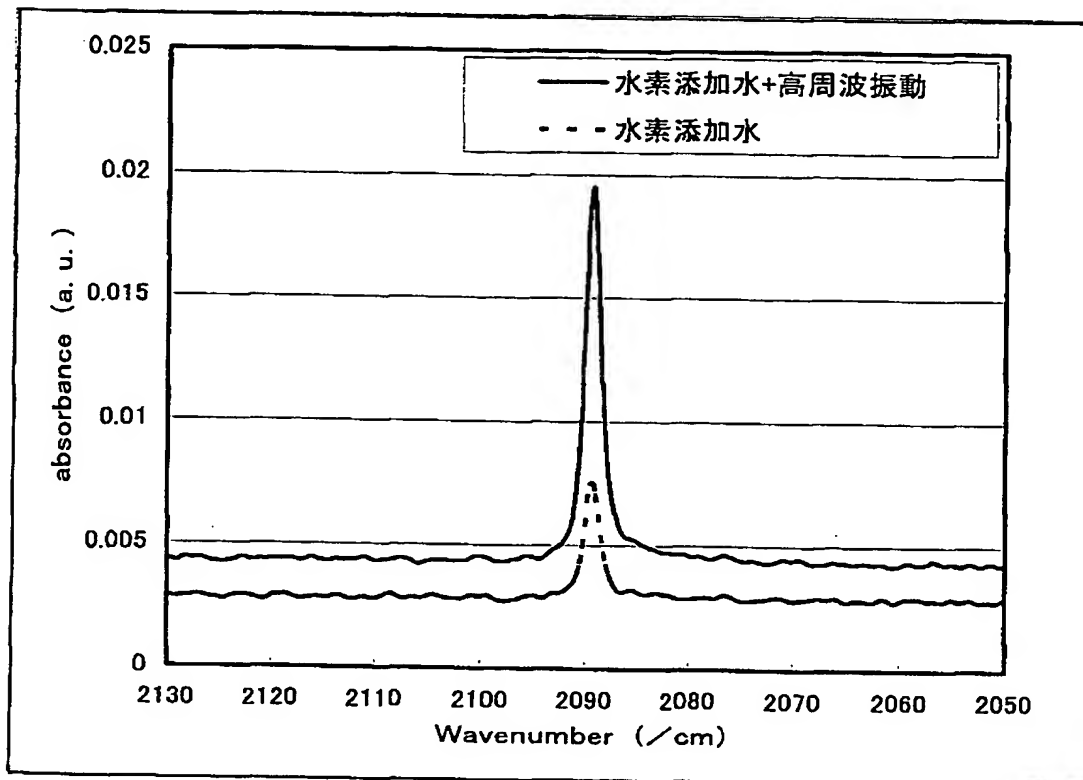
【図 2】 S i - H 結合の高周波振動印加有無による影響を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコン基板の表面を確実に重水素又は三重水素終端させる場合、フッ化（三）重水素を重水に溶かし、完全に重水素化された溶液を用いる必要があり、量産性の面で問題があった。

【解決手段】 水素又は重水素を添加されたH₂Oを用意し、当該H₂Oに500kHz以上の高周波の振動を与えた溶液を用いてシリコン基板表面を洗浄することにより、シリコン表面を確実に水素終端することができた。洗浄の際、シリコン基板は上記した溶液に浸漬されても良いし、溶液をシリコン基板表面にかけても良い。

【選択図】 図2



特願 2 0 0 3 - 2 8 3 5 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 5 0 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2 - 1 - 1 7 - 3 0 1

氏 名

大見 忠弘